Über die Einwirkung von Aldehyden auf Dibenzylketon

(Ein Beitrag zur Frage der Wirkungsweise der Katalysatoren)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität

zu Bonn

Vorgelegt von

Birgit Stallmann

aus Düren

---

1 9 2 9

Bonner Universitäts-Buchdruckerei Gebr. Scheur, G. m. b. H., Bonn

Referent: Professor Dr. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil.

A. Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppen des Dibenzylketons 5

B. Die Wirkungsweise des Piperidins bei der Bildung ungesättigter Verbindungen 8

C. Die Katalysatorfrage 18

Zusammenfassung 20

Experimenteller Teil.

A. Kondensationen von Dibenzylketon mit Aldehyden:

I. mit aromatischen Aldehyden 21

1. Benzaldehyd 21

2. Anisaldehyd 24

3. Piperonal 31

4. p-Dimethylaminobenzaldehyd 31

5. p-Nitrobenzaldehyd 33

6. o-Nitrobenzaldehyd 34

7. m. Nitrobenzaldehyd 35

8. Zimtaldehyd 36

9. Nitrosalicylaldehyd 39

10. Bromsalicylaldehyd 45

II. Mit aliphatischen Aldehyden 47

1. Formaldehyd 47

2. Acetaldehyd 48

B. Einwirkung von Piperidin auf Aldehyde.

I. Auf aromatische Aldehyde 48

1. Benzaldehyd 48

2. Anisaldehyd 49

3. Piperonal 49

4. p-Nitrobenzaldehyd 50

5. o-Nitrobenzaldehyd 50

6. m-Nitrobenzaldehyd 51

7. Zimtaldehyd 49

II. Auf aliphatische Aldehyde 51

1. Formaldehyd 51

2. Acetaldehyd 51

Theoretischer Teil.

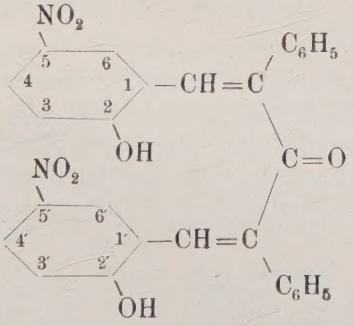
A. Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppen des Dibenzylketons.

Obwohl Dibenzylketon $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$ zwei in Nachbarstellung negativierender Gruppen befindliche Methylengruppen besitzt, ist es bisher nur in wenigen Fällen gelungen, beide CH_2-Gruppen mit Aldehyden zu einer Aldol- bezw. Chalkonkondensation zu bewegen. Es gelang dies mit 2-Oxyl-naphtaldehyd[1]) unter Bildung von 3,3′-Diphenylspiropyranderivaten[2]). Im allgemeinen zeigte sich aber, dass die Reaktion Halt macht, wenn 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Dibenzylketon in Reaktion getreten ist[3]).

Eine Ausnahme bildet der p-Nitrosalicylaldehyd und wahrscheinlich auch der p-Nitrobenzaldehyd, bei denen sich sowohl 1 Mol Aldehyd mit 1 Mol Dibenzylketon als auch 2 Mole Aldehyd mit 1 Mol Dibenzylketon kondensieren.

Es gelang die Bildung des 2,2′-Dioxy-5,5′-dinitrodibenzaldibenzylketons:

I.



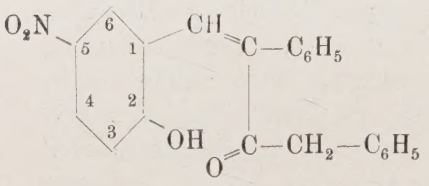
1) W. Dilthey u. H. Wübken, B. **61**, 967 (1928)

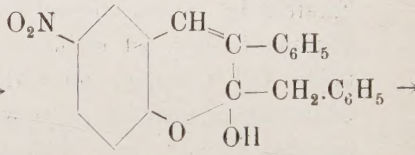
2) 3,3′-Diphenyl-spirodibenzopyran, Heilbronn, Chem. Soc. J. **1927**, 2078.

3) Ganz entsprechend den Erfahrungen von Dickinson u. Heilbronn, J. Chem. Soc. **1927**, 14; W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff u. H. Wübken, J. pr. **114**, 179 (1926).

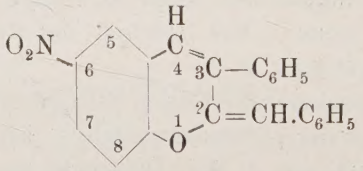
des ersten seiner Art, welches nicht durch intramolekulare Abspaltung von 1 Mol H_2O in ein Spiropyranderivat übergeht, sondern normalerweise sich in Alkali mit rotoranger Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit orangerroter Farbe löst. Es war für uns zunächst viel leichter, das Kondensationsprodukt von 1 Mol Nitrosalicylaldehyd mit 1 Mol Dibenzylketon zu fassen, das sich in Form seines schwerlöslichen orangegelben Natriumsalzes abscheiden liess.

II.





III.

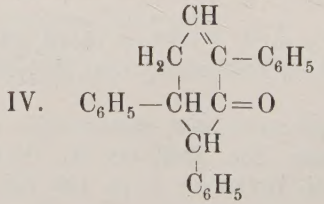


Es zeigte sich, dass das 2-Oxy-5-nitro-benzaldibenzylketon II nach voranstehendem Schema, vermutlich über ein nichtgefasstes Benzopyranol hinweg, leicht, besonders bei Anwendung erhöhter Temperatur, in 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-Δ-3-chromen III übergeht.

Demnach könnte man nicht von mangelnder Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe, sondern von ihrer Bevorzugung anderer, intramolekularer Reaktionen sprechen.

Diese Auffassung wird gestützt durch das Ergebnis der Umsetzung mit Zimtaldehyd. Auch dieser kondensiert nur im Verhältnis 1 : 1 mit Dibenzylketon. Das Reaktionsprodukt ist aber kein ungesättigtes Keton, obgleich es dessen Zusammensetzung hat, sondern seinen Eigenschaften nach ein

IV.



Triphenylcyclohexenon IV, wobei die Lage der Doppelbindung noch nicht aufgeklärt ist. Jedenfalls konnte dieser sehr beständige farblose Körper nur unter Mitwirkung der zweiten CH_2-Gruppe zustande kommen. Unsere Annahme stimmt überein mit derjenigen von H. Wieland[1]), der denselben Körper durch Kondensation von Zimtaldehyd und Dibenzylketon mit Diaethylamin erhielt.

Nach diesen praktischen und theoretischen Ergebnissen, schien es uns von Wichtigkeit, die Angaben von Goldschmiedt und Knöpfer[2]) nachzuprüfen, welchen es in saurer (HCl) Kondensation nur unter grosser Mühe gelungen war, einfache aromatische Aldehyde wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal einmal mit Dibenzylketon in Reaktion zu bringen, wobei die Verbindungen

V. $C_6H_5-C_6H_3-CH=C(C_6H_5)-COCH_2C_6H_5$ [2]),

VI. $CH_3O-C_6H_3-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5$ [3]),

VII. $O(CH_2)O-C_6H_3-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5$ [3])

erhalten wurden.

Obwohl wir uns als Kondensationsmittel des milden und doch schon in der Kälte energisch wirkenden Piperidins bedienten, gelang es uns nicht, ein zweites Molekül dieser einfachsten aromatischen Aldehyde mit Dibenzylketon in Reaktion zu bringen. Vielmehr wurde das Ergebnis der österreichischen Forscher, sowie das von Frl. Leonie Neuhaus[4]) durchaus bestätigt.

Hiernach besteht doch eine verminderte Reaktionsfähigkeit der zweiten CH_2-Gruppe gegenüber Aldehyden, über deren Ursache vor der Hand nichts ausgesagt werden kann.

---

1) H. Wieland, B. **37**, 1145 (1904).
2) Goldschmiedt u. Knöpfer, M. **20**, 734 (1899).
3) R. Hertzka, M. **26**, 231 (1905).
4) L. Neuhaus, Dissertation Bonn 1929.

B. Über die Wirkungsweise von Piperidin bei der Bildung ungesättigter Verbindungen.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte von Aldehyden und Dibenzylketon mit Piperidin gestaltet sich deshalb so leicht und einfach, weil die Reaktionsprodukte als Piperidinadditionsprodukte aus der Kondensationslösung ausfallen, und zwar zeigt es sich, dass pro Aldehydrest der ungesättigten Verbindung 1 Molekül Piperidin addiert ist.

Die folgenden Verbindungen wurden erhalten:

VIII. $C_6H_5-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

IX. $CH_3O-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

X. $O(CH_2O)-C_6H_3-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_4H_{11}$

XI. $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

XII. $O_2N-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

XIII. $C_6H_4(NO_2)-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

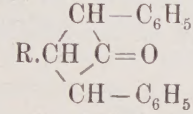
XIV. $C_6H_4(NO_2)-CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$

XV. $H.CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$ [1])

XVI. $CH_3.CH=C(C_6H_5)-CO.CH_2.C_6H_5,\ 1NC_5H_{11}$ [1])

1) Es wurden nur die Piperidinadditionsprodukte isoliert, da die Alkylidenverbindungen nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

Es galt nun zunächst die Stellung des Piperidins im Molekül zu ermitteln. Es wurde daran gedacht, die Produkte als reine Molekülverbindungen entweder von Chalkon und Piperidin oder da es, wie gesagt, nicht gelang, mit einem zweiten Molekül Aldehyd zu kondensieren von einer Vierring-Verbindung: z. B.



in der das O-Atom des Aldehyds mit einem H-Atom jeder der beiden CH_2-Gruppen reagiert haben würde. Dieser Gedanke musste jedoch fallen gelassen werden, weil die Abspaltung des Piperidins, die mit starken Säuren und auch mit Eisessig in der Hitze möglich ist, zweifellos zu den normalen Benzaldibenzylketonen führt.

Andererseits sitzt aber das Piperidinmolekül so fest, dass schon aus diesem Grunde keine Molekülverbindung wahrscheinlich ist. Diese Haftfestigkeit zeigt schon folgender Versuch: Man übergiesse eine reine, von ungesättigter Verbindung freie Piperidinverbindung, z. B. die des Anisaldehyds mit kalter konzentrierter Schwefelsäure. Sie geht dabei langsam mit hellgelber Farbe in Lösung. Nach zweitägigem Stehen ist noch keine Farbvertiefung wahrzunehmen. Erhitzt man die Lösung, so färbt sie sich gelb bis orange.

Das Anisaldibenzylketon hingegen löst sich sogleich mit dunkelroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Läge eine Molekülverbindung vor, so müsste diese wohl sich mit der Farbe der ungesättigten Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure lösen. In der farblosen Lösung nehmen wir das Vorhandensein eines Sulfats an auf Grund der basischen Eigenschaften dieser Piperidinverbindungen.

Diese „Basizität“ wird auch dadurch bewiesen, dass die Körper in verdünnten Säuren z. B. 5 %iger Essigsäure oder 5 %iger Weinsäure unverändert löslich sind, sofern man die zur Lösung nötige Zeit lässt. Aus derartigen Lösungen kann man in der Kälte mit Pikrinsäure Pikrate fällen, deren Zusammensetzung folgende ist:

XVII. $R.CH=\overset{C_6H_5}{\overset{/}{C}}-CO.CH_2.C_6H_5$, $1NC_5H_{11}$, 1 Pikrinsäure

Erst in der Hitze spalten sich diese Verbindungen in Benzaldibenzylketone und pikrinsaures Piperidin.

Diese Versuche drängen dazu, nach einer valenzchemischen Bindung des Piperidins im Molekül zu suchen. Hierfür kommen bei Addition an der Lückenbindung folgende beide Formeln in Betracht:

XVIIIa. $R.\overset{1}{C}H-\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}O.\overset{4}{C}H_2.C_6H_5$ mit C_6H_5 an 2 und NC_5H_{10} an 1

XVIIIb. $R.CH_2-\overset{1}{C}-CO.CH_2.C_6H_5$ mit C_6H_5 und NC_5H_{10} an 1

Für die Addition an der Lückenbindung spricht folgender Umstand: Enthält die Aldehydkomponente eine stark positivierende Gruppe, wie z. B. im Dimethylaminobenzaldehyd, so ist die ungesättigte Verbindung stark gelb gefärbt, während die Piperidin-Additionsverbindung rein weiss erhalten werden konnte.

Eine Entscheidung zwischen XVIIIa und b ergab sich aus folgendem: Es zeigte sich nämlich, dass die Rohprodukte der Piperidin-Additionsprodukte keine scharfen Schmelzpunkte, sondern Schmelzlinien aufwiesen. Durch wiederholtes Umlösen aus Benzol oder Alkohol konnten zwei isomere Verbindungen von scharfen Schmelzpunkten isoliert werden. Diese lagen bei der Benzaldehydverbindung bei 122° und 148°, bei der Anisaldehydverbindung bei 126° und 156°. Obwohl es nicht gelang, durch Umsetzung mit optisch-aktiven Säuren wie Weinsäure, Bromcamphersulfonsäure eine Spaltung in optische Antipoden herbeizuführen, was wohl daran scheiterte, dass wir wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindungen bei Gegenwart von Säuren nicht fraktioniert kristallisieren konnten, sondern fraktioniert fällen mussten, zweifeln wir nicht daran, dass es sich hier um die beiden der Formel XVIIIa entsprechenden Razemate handelt. Eine Verbindung nach XVIIIb

hätte nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und könnte daher nur 1 Razemat liefern.

Es bestand allerdings noch die Möglichkeit, dass die beiden von uns erhaltenen Isomeren den Formeln XVIIIa und XVIIIb entsprechen konnten und uns das in diesem Fall erforderliche dritte Isomere entgangen wäre. Um dies zu entscheiden, versuchten wir, die Piperidinadditionsprodukte durch Synthese zu erhalten und zwar zunächst durch Anlagerung von Piperidin an die ungesättigten Verbindungen, die durch Abspaltung von Piperidin entstanden waren. Dies gelingt nur, wenn man in viel überschüssigem Piperidin auflöst ohne Anwendung irgend eines Lösungsmittels. Arbeitet man aber in alkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen, bei denen die Piperidin-Additionsprodukte aus den Komponenten leicht entstehen, so erhält man stets die ungesättigte Verbindung, von der man ausging, zurück. Unter diesen Umständen addierte sich also das Piperidin nicht.

Dies Verhalten sprach gegen unsere anfängliche Annahme, dass die Piperidin-Additionsprodukte durch Anlagerung von Piperidin an die zuerst gebildete ungesättigte Verbindung entstanden sein könnte. Wir mussten vielmehr annehmen, dass das Piperidin zunächst mit einer der beiden Kondensationskomponenten — Aldehyd oder Keton — reagiere, und dann dieses Produkt sich in zweiter Phase mit der anderen Komponente umsetze.

Für eine solche Reaktionsfolge konnte als erste Phase nur die Reaktion von Aldehyd mit Piperidin in Betracht kommen, da Dibenzylketon mit Piperidin nicht reagiert. Reaktionsprodukte von Aldehyden und Piperidin sind schon einige beschrieben. Am bekanntesten und auch am leichtesten zu fassen ist die Benzaldehydverbindung, die aus 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Piperidin entsteht und folgende Formel hat:

XIX. $C_6H_5.CH(NC_5H_{10})_2$ [1])

1) Laun, B. **17**, 678 (1884); Ehrenberg, J. pr. (2) **36**, 130 (1887).

Das Benzaldipiperidin, das leicht rein und frei von Piperidin zu erhalten ist, haben wir in alkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen, unter denen wir stets kondensierten mit Dibenzylketon (1 Mol) versetzt. Die zunächst längere Zeit klare Lösung schied allmählich farblose Nadeln ab, die mit dem Produkt der direkten Kondensation von Benzaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin in jeder Beziehung identisch waren. Damit war nun die Frage der Formulierung der Piperidin-Additionsprodukte im Sinne von XVIIIa entschieden. Man könnte die Verbindung also als 1-Piperidino-2,4-diphenyl-1-alkyl-(aryl- oder alphyl-)3-oxo-butan bezeichnen.

Durch diesen Versuch wurde gleichzeitig der Reaktionsverlauf bei der Bildung ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Piperidin aufgeklärt.

Das Reaktionsschema zwischen Benzaldehyd, Dibenzylketon und Piperidin wäre demnach:

$$1.\ C_6H_5CHO + \begin{matrix} HNC_5H_{10} \\ HNC_5H_{10} \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH\begin{matrix} NC_5H_{10} \\ NC_5H_{10} \end{matrix}$$

$$2.\ C_6H_5CH\begin{matrix} NC_5H_{10} \\ NC_5H_{10} \end{matrix} + CO\begin{matrix} CH_2-C_6H_5 \\ CH_2-C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow$$

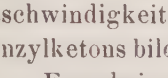
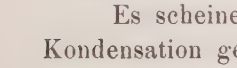
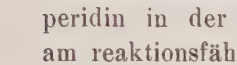
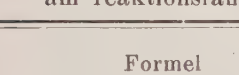
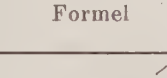
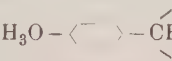
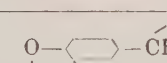
$$C_6H_5.CH-\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{CH}}\ CO.CH_2.C_6H_5 + HNC_5H_{10}$$

$$3.\ C_6H_5CH\begin{matrix} C_6H_5 \\ NC_5H_{10} \end{matrix}-CH-CO.CH_2.C_6H_5 \xrightarrow{-HNC_5H_{10}} C_6H_5CH=\overset{\displaystyle C_6H_5}{C}-CO.CH_2.C_6H_5.$$

Diese Reaktionsfolge haben wir auch mit anderen Aldehyden zu realisieren versucht, und zu diesem Zweck noch einige Reaktionsprodukte von Aldehyden mit Piperidin hergestellt und diese in alkoholischer Lösung mit Dibenzylketon in Reaktion gebracht. Ausnahmslos sind wir dabei zu denselben Produkten gekommen wie bei direkter Kondensation von Aldehyd und Keton mit Piperidin. Auch war die Reaktionsdauer bei beiden Vorgängen die gleiche, jedoch eine ganz

verschiedene bei den verschiedenen Aldehyden. Manche der Aldehydpiperidine sind ihrer Unbeständigkeit halber (sie sind leicht hydrolytisch spaltbar), nur schwer zu fassen. Es zeigte sich, dass diese leicht mit Dibenzylketon reagieren, während bei den relativ beständigen Piperidinen der Reaktionsverlauf recht träge ist. Es besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen der Beständigkeit dieser Verbindungen und der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich die Piperidinoverbindungen des Dibenzylketons bilden. Dies geht aus nachfolgenden Daten hervor.

Es scheinen also diejenigen Aldehyden am besten zur Kondensation geeignet, deren Kondensationsprodukte mit Piperidin in der Tabelle Spalte I) am unbeständigsten, d. h. am reaktionsfähigsten sind.

	Formel	Zustand	Beständigkeit	Ausscheidung d. Piperidinoverbdg. nach [1]
XIX.		kristallisiert	zieml. beständig	12 Stunden
XX.	 [2]	ölige Flüssigkeit	unbeständig	6 Stunden
XXI.		fest aus Petroläther ungelöst	b. Liegen a. d. Luft hydrolyt. gespalten	3 –4 Stunden
XXII.		kristallisiert	beständig	6—7 Tagen
XXIII.	 [2]	kristallisiert	verharzt beim Liegen an der Luft	2 Tagen
XXIV.		kristallisiert	sehr beständig	ca. 14 Tagen
XXV.	 [2] [3]	flüssig	ziemlich beständig	12 Stunden
XXVI.	 [2]	ölig	konnte nicht gereinigt werden	sofort

1) Es ist jedesmal der Beginn der Ausscheidung der Piperidinoverbindung angegeben.

2) Nicht analysiert.

3) Henry, Referat Bull. (3) **13**, 158 (1895).

Schon Knoevenagel hat sich sehr intensiv mit der Aufklärung des Mechanismus bei der Kondensation mittels Ammoniak oder organischer Amine beschäftigt[1]).

Er fand z. B., dass sich Benzaldipiperidin mit Acetessigester genau so gut zu Benzyliden bisacetessigester und Benzylidenmonoacetessigester umsetzt, wie der freie Benzaldehyd unter Zusatz von Piperidin:

$$C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2 + 1CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 \longrightarrow 2C_5H_{10}NH + \begin{matrix} CH_3.CO & C.COOC_2H_5 \\ & \| \\ C_6H_5- & CH \end{matrix}$$

und

$$C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2 + 2CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 \longrightarrow 2C_5H_{10}NH + \begin{matrix} CH_3\ CO.CH.COOC_2H_5 \\ C_6H_5-CH \\ CH_3\ CO.CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

und schloss hieraus, dass die Wirkung des Piperidins zunächst in der Einwirkung auf den Aldehyd bestehe und dann erst die Reaktion mit dem Acetessigester einsetze.

Nun konnte er aber auch zeigen, dass die Einwirkungsprodukte von sekündären Basen auf Acetessigester z. B. Piperidocrotonsäureester auf Benzaldehyd auch zu Benzylidenbis- bzw. monoacetessigester führten[2]).

1. $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + HNC_5H_{10} \longrightarrow CH_3.C(NC_5H_{10})=CH.COOC_2H_5 + H_2O$

2a. $1CH_3.C(NC_5H_{10})=CH.COOC_2H_5 + C_6H_5CHO \longrightarrow CH_3.CO.C(C_6H_5).COOC_2H_5 + HNC_5H_{10}$

---

1) Knoevenagel, B. **29**, 172 (1896), B. **31**, 738 (1898).
2) Knoevenagel, B. **31**, 747 (1898).

$$2b.\quad 2CH_3.\overset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5 + C_6H_5CHO \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3.CO.\overset{|}{C}H.COOC_2H_5 + 2HNC_5H_{10}$$

Hierdurch und da es ihm nicht gelang, stickstoffhaltige Zwischenprodukte zu fassen, wurde er unsicher in seiner Deutung und meinte schliesslich, es käme auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Piperidin mit dem Aldehyd bzw. dem Keton (Enol) an, welchen Verlauf die Reaktion nehme.

Allerdings hätte er aus der mangelhaften Ausbeute der Reaktion z. B. von Diaethylaminocrotonsäureester mit Aldehyd und der Tatsache, dass diese nur bei Gegenwart von Wasser verlaufen kann, den Schluss ziehen können, dass auch diese Reaktion unter Rückbildung von Piperidin und Enol (Keton) den erstgenannten Weg nehmen könne.

$$2COOC_2H_5.CH=(NR_2).CH_3 + C_6H_5CHO + H_2O = \begin{matrix} CH_3\ CO.CH.COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5CH \end{matrix}$$

$$(R=C_2H_5)$$

$$CH_3.CO.\overset{|}{C}H.COOC_2H_5 + 2NHR_2$$

Die ersten, welche piperidinhaltige Zwischenprodukte bei derartigen Kondensationen erhielten, waren M. Scholz[1]), der aromatische Aldehyde und α-Methylindol mit Piperidin kondensierte, dann Mannich und Ganz[2]), die Formaldehyd und monosubstituierte Malonsäure mit Stickstoffbasen kondensierten, so z. B. unter Anwendung von Piperidin[3]): (Piperidinomethyl)-benzyl-malonsäure

$$C_6H_5.CH_2.CH.(COOH)_2 + CH_2O + HNC_5H_{10} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 & C.CH_2.NC_5H_{10} \\ & \diagdown \\ & (COOH)_2 \end{matrix}$$

---

1) M. Scholz, B. **46**, 2138 (1913).
2) C. Mannich und E. Ganz, B. **55**, 3487 (1922).
3) Dieselben, B. **55**, 3495 (1922).

Nach den Reaktionsprodukten, die sie erhielten, mussten sie annehmen, dass sich der Piperidinrest in der Aldehydkomponente befinde. Da Mannich und Ganz sich jedoch nur auf die Gewinnung von β-Aminoverbindungen konzentrierten, legten sie der Bearbeitung ihrer Piperidinadditionsprodukte keinen Wert bei.

In neuerer Zeit hat Rodionow[1]) diese Versuche von Mannich auf aromatische Aldehyde ausgedehnt und dabei piperidinhaltige Zwischenprodukte isolieren können. Rodionow schliesst aus der Natur dieser Produkte, sowie aus der Tatsache, dass die Anlagerung von Ammoniak und Alkylaminen an ungesättigte Verbindungen nur unter Anwendung von Gewaltmitteln stattfindet, wie dies schon Körner und Menozzi[2]) festgestellt haben, dass diese Amino- bzw. Piperidino Verbindungen aus Anlagerungsprodukten von Piperidin an die Aldehydkomponente entstehen. Er formuliert die Knoevenagel'sche Zimtsäuresynthese, die er besonders an dem Beispiel der Malonsäure- bzw. deren Ester-Kondensation untersuchte, folgendermassen[3]):

$$RCHO + NH_3 + CH_2(COOH)_2 = RCH(NH_2)CH(COOH)_2 + H_2O$$

$$(1)\quad RCH(NH_2)CH(COOH)_2 = RCH(NH_2)CH_2COOH + CO_2$$

$$(2)\quad RCH(NH_2)CH(COOH)_2 = R.CH=CH.COOH + CO_2 + NH_3$$

und bei Anwendung von Piperidin

$$C_6H_5CHO + NC_5H_{11} + CH_2(COOH)_2 = C_6H_5CH(NC_5H_{10})CH(COOH)_2 + H_2O$$

---

1) W. M. Rodionow u. E. Th. Malewinskaja, B. **59**, 2952 (1926). — W. M. Rodionow u. A. M. Fedorowna, B. **60**, 804 (1927). — W. M. Rodionow, J. Am. chem. Soc. **51**, 847 (1929). — W. M. Rodionow u. Postovskaja, J. Am. chem. Soc. **51**, 841 (1929). — Die beiden letzten in dem Jour. Am. chem. Soc. veröffentlichten Arbeiten von Rodionow kamen erst nach dem Abschluss dieser Arbeit zu meiner Kenntnis.

2) Körner und Menozzi, Referat B. **21**, 86 (1888); B. **22**, 735 (1889).

3) W. M. Rodionow, J. Am. chem. Soc. **51**, 847 (1929).

Obwohl die Reaktion zur ungesättigten Verbindung dadurch kompliziert ist, dass CO_2-Abspaltung stattfindet, ist der Vorgang richtig wiedergegeben. Allerdings fehlt noch der Beweis, nämlich dass dieselben Piperidin-Additionsprodukte auch entstehen durch Einwirkung von Benzaldipiperidin auf Malonsäure.

Diesen konnten wir an dem Beispiel der Dibenzylketonkondensationsprodukte führen, frei von Komplikationen, da Aldehyde mit Dibenzylketon fast nur im Verhältnis 1 : 1 reagieren, und es möglich war, mehrere Kondensationsprodukte von Piperidin mit Aldehyden zu isolieren, die wie auf Seite 12 beschrieben mit Dibenzylketon in Reaktion gebracht werden konnten.

P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja[1]) haben feststellen können, dass eine Reaktion zwischen Benzaldehyd und Nitrophenylessigsäure, die durch Walther und Wetzlich[2]) im Einschlussrohr bei 205° herbeigeführt wurde, unter dem Einfluss von Piperidin bei 150—160° einen lebhaften Verlauf nimmt. Es liegt sehr nahe, diesen Vorgang als einen katalytischen zu bezeichnen, wahrscheinlich wird aber auch hier der Reaktionsverlauf so sein, dass sich zunächst das reaktionsfähige Benzaldipiperidin bildet, dass dann leicht mit der Nitrophenylessigsäure reagiert. Der Mechanismus der Reaktion wäre also hier folgender:

1. $C_6H_5CHO + 2HNC_5H_{10} \longrightarrow C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2 + H_2O$

2. $C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2 + H_2C.(COOH).C_6H_4.NO_2 \longrightarrow$

$$C_6H_5CH-CH.C_6H_4\,NO_2 + HNC_5H_{10}$$
$$\quad\;\; NC_5H_{10} \quad\; COOH$$

3. $\xrightarrow{>\,T} C_6H_5.CH=CH.C_6H_4.NO_2 + NC_5H_{11} + CO_2.$

1) P. Pfeiffer u. S. Sergiewskaja, B. **44**, 1107 (1911).
2) Walther u. Wetzlich, J. pr. (2) **61**, 181 (1900).

C. Die Katalysatorfrage.

Diese Ergebnisse führen uns nun zu der Frage, ist Piperidin bei den beschriebenen Kondensationen von Aldehyden mit Dibenzylketon als Katalysator zu betrachten oder nicht. Als Katalysator bezeichnet man einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion (meist in positivem Sinne) beeinflusst und am Schluss der Reaktion in unveränderter Form vorhanden ist.

Zweifellos macht es für die Beantwortung dieser Frage nichts aus, ob sich der Katalysator (Piperidin) intermedär an der Reaktion beteiligt. Durch die Isolierung irgend eines später wieder zerfallenden Zwischenproduktes wie z. B. der Aldehydpiperidine, wird die Katalysatorfrage nur insofern berührt, als die Wirkungsweise des Katalysators aufgeklärt wird.

Wenn aber das Reaktionsprodukt als Additionsprodukt des Katalysators (Piperidin) ausfällt, also den Katalysator im Endprodukt gebunden enthält, so bedarf es einer besonderen Betrachtung, ob in solchem Fall Piperidin unter den Begriff „Katalysator“ fällt oder nicht.

Das Endprodukt ist wie gesagt das Piperidin-Additionsprodukt an Alkylidendibenzylketon:

$$RCHO + C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow RCH = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CO.CH_2.C_6H_5$$

$$\xrightarrow{\text{Piperidin}} RCH\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{\displaystyle |}{-}\underset{\displaystyle |}{}}}CH.CO.CH_2.C_6H_5 \quad (R = \text{Aryl oder Alphyl})$$

Würde dieses sekundär aus primär gebildeten ungesättigtem Keton und Piperidin gebildet, so würde man Piperidin für das zunächst entstehende ungesättigte Keton wohl mit Recht als Katalysator bezeichnen dürfen, da es ja dann vor seiner Addition an die Lückenbindung in unveränderter Form hat vorliegen müssen.

Es konnte aber einerseits festgestellt werden, dass unter den gegebenen Bedingungen der Kondensation, also in alkoholischer Lösung, das ungesättigte Keton Piperidin nicht addiert, andererseits konnte gezeigt werden, dass die Piperidinoverbindung direkt aus dem Aldehyddipiperidin entsteht. Es ist also unstatthaft, das Zustandekommen des Piperidin-Additionsproduktes durch nachträgliche Addition von Piperidin an die vorher fertig gebildete ungesättigte Verbindung anzunehmen.

Da das Piperidin im Endprodukt gebunden erscheint, fällt damit schon die Möglichkeit, dasselbe als „Katalysator" im Sinne obiger Definition zu bezeichnen. Es handelt sich bei der Reaktion von Aldehyd und Dibenzylketon unter dem Einfluss von Piperidin um eine Reaktion zwischen drei Körpern, die in verschiedenen Phasen verläuft. Es reagieren zunächst zwei von ihnen unter Bildung eines reaktionsfähigen Produktes, das dann weiter mit der dritten Komponente zu reagieren vermag. In unserem Falle verläuft die Reaktion also in folgenden Phasen:

1. Reaktion von Aldehyd und Piperidin unter Bildung von Arylidendipiperidin bei aromatischen Aldehyden, Bildung von Oxyalkylpiperidin bei aliphatischen Aldehyden.

2. Reaktion von Arylidendipiperidin oder Oxyalkylpiperidin mit Dibenzylketon zu : 1-Piperidino-1-alkyl(aryl oder alphyl)-2,4-diphenyl-oxo-butan.

3. Abspaltung des Piperidins in saurem Medium zum Alkylidendibenzylketon.

Für aromatische Aldehyde:

1. $RCHO + 2HNC_5H_{10} \longrightarrow RCH(NC_5H_{10})_2 + H_2O$

2. $RCH(NC_5H_{10})_2 + C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow$

$$R\overset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{|}{C}}H-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}H.CO.CH_2.C_6H_5$$

3. $$R\overset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{|}{C}}H-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}HCO.CH_2.C_6H_5 \xrightarrow{-NC_5H_{11}} RCH=\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}.CO.CH_2.C_6H_5$$

oder für aliphatische Aldehyde:

1. $RCHO + HNC_5H_{10} \longrightarrow RCH(OH)NC_5H_{10}$

2. $RCH(OH)NC_5H_{10} + C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O}$

$$R.\overset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\overset{|}{C}}H - \overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}H.CO.CH_2.C_6H_5$$

3. wie oben.

Zusammenfassung.

Es konnte gezeigt werden, dass Dibenzylketon auch in Gegenwart von Piperidin fast immer nur mit einem Molekül Aldehyd in Reaktion tritt. Bei Anwendung von Oxyaldehyden neigt die zweite Methylengruppe zu interamolekulare Kondensation.

Ferner konnte nachgewiesen werden, dass das im Endprodukt auftretende Piperidin valenzchemisch an der Lückenbindung des Aethylenkörpers sitzt und zwar derart, dass der Piperidinorest mit seinem N-Atom an das C-Atom der Aldehydkomponente gebunden ist. Das Piperidin reagiert zunächst mit den betreffenden Aldehyden unter Bildung wohldefinierter Verbindungen, die sich dann in zweiter Phase mit Dibenzylketon zu Piperidinoverbindungen umsetzen. Erst in saurer Lösung findet eine Abspaltung des Piperidins unter Bildung ungesättigter Verbindungen statt.

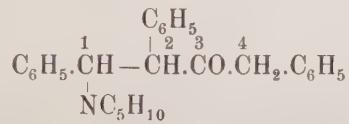
Da Piperidin nicht an eine zuvor gebildete Doppelbindung addiert wird, sondern mit in die Reaktion eintritt und im Endprodukt gebunden erscheint, können wir in diesem Falle nicht von einer „katalytischen“ Wirkung des Piperidins sprechen.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation von Dibenzylketon mit Aldehyden.

I. Mit aromatischen Aldehyden.

1. Kondensation von Dibenzylketon und Benzaldehyd: 1,2,4-Triphenyl-1-piperidino-3-oxo-butan.



1 g Benzaldehyd (1 Mol) wurde zusammen mit 2 g Dibenzylketon (1 Mol) und 1 g Piperidin ($1^1/_4$ Mol) in 5 bis 10 ccm Alkohol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde nicht erwärmt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich aus der Lösung weisse Nadeln ausgeschieden; bei längerem Stehen nahm die Ausscheidung noch zu. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,9 g. Das mit kaltem Alkohol ausgewaschene Produkt zeigte einen F. P. von 114—116°.

Nähere Beschreibung dieses Körpers, sowie seine Analyse siehe Leonie Neuhaus, Dissertation Bonn 1929.

1 g Dibenzylketon (1 Mol) und $^1/_2$ g Benzaldehyd (1 Mol) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch 8 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung reagierte stets alkalisch. Nach Abdampfen der Hauptmenge des Alkohols kristallisierte nach einigem Stehen ein Produkt vom F. P. 116—120°. Die Mutterlauge roch stark nach Benzaldehyd.

1 g Dibenzylketon und $^1/_2$ g Benzaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Nach dreitägigem Kochen unter Rückfluss wurde die Hauptmenge des Alkohols abgedampft. Es kristallisierte ein Produkt vom F. P. 128—143° aus.

Diese Produkte lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure erst allmählich mit schwach gelblicher Farbe.

Kondensation mit Salzsäure.

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.CO.CH_2.C_6H_5$$

Leitet man in eine Lösung von molekularen Mengen Benzaldehyd und Dibenzylketon in Eisessig trockene Salzsäure ein, so erhält man ein schon früher von Goldschmiedt und Knöpfer[1]) dargestelltes Produkt.

Einwirkung von Dibenzylketon auf Benzaldipiperidin.

$$C_6H_5CH(NC_5H_{10})_2 + C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}.CO.CH_2\ C_6H_5 + NH.C_5H_{10}$$

0,5 g Benzaldipiperidin[2]) wurden in Alkohol in der Kälte gelöst und mit 0,5 g Dibenzylketon, gleichfalls in alkoholischer Lösung, zusammengebracht. Die Versuchsbedingungen waren genau dieselben, wie bei der Kondensation von Dibenzylketon und Benzaldehyd mit Piperidin.

Nach 12 Stunden hatten sich feine, weisse Nadeln aus der Lösung ausgeschieden, die mit Alkohol gewaschen einen F. P. von 122° zeigten. Die Ausbeute betrug 0,4 g. Das Produkt erwies sich als identisch mit dem schon voranstehend beschriebenen direkt aus Benzaldehyd, Dibenzylketon und Piperidin. Der Mischschmelzpunkt betrug 120—122°.

---

1) Goldschmiedt und Knöpfer, M. **19**, 420 (1898).
2) Beschreibung S. 48.

Dass die Reaktion im Sinne voranstehenden Schemas verläuft, wurde durch folgenden Versuch bewiesen:

6 g Benzaldipiperidin (M : 258) und 5 g Dibenzylketon (M : 210) wurden in kaltem Alkohol gelöst. Nach zwölfstündigem Stehen waren 7 g weisse Nadeln vom F. P. 125 bis 130° auskristallisiert. Nach dem Versetzen mit Wasser fand eine weitere Ausscheidung statt, und zwar 1,1 g vom F. P. 118—123° und 0,3 g vom F. P. 116—118°.

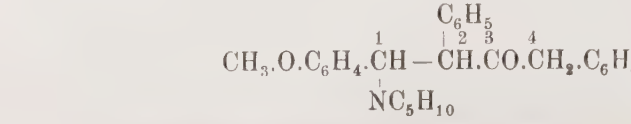
Es wurde solange mit Wasser versetzt, bis keine Trübung mehr entstand. Kolloidale Teilchen wurden durch Zusatz von einigen Körnchen Calziumchlorid niedergeschlagen. Zu der klaren Lösung wurde die alkoholische Lösung von 5,5 g Pikrinsäure gegeben. (Es berechneten sich für 6 g Benzaldipiperidin 2 g abgespaltenes Piperidin und hierfür 5,4 g Pikrinsäure.)

Nach Stehen über Nacht hatten sich lange gelbe Nadeln von Piperidinpikrat ausgeschieden. Durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockene konnte eine weitere Menge Piperidinpikrat abgeschieden werden. Zur Befreiung von überschüssiger Pikrinsäure wurde mit Äther geschüttelt. Auf diese Weise wurden 5,5 g Piperidinpikrat gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Pikrinsäure zeigte es den F. P. 145°.

Nach obiger Gleichung sollte theoretisch erhalten werden:
8,9 g Kondensationsprodukt und 1,97 g Piperidin,
erhalten wurden: 8,4 g Kondensationsprodukt und
1,4 g Piperidin.

$^1/_2$ g Benzaldehyd und 1 g Dibenzylketon wurden in 5 cm Alkohol gelöst und 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch zeigte nach 14 tägigem Stehen noch keine Veränderung. Die klare Lösung wurde 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es trat aber trotzdem keine Ausscheidung von Benzaldibenzylketon auf.

2. Kondensation von Dibenzylketon und Anisaldehyd mit Piperidin.



1-Piperidino-1-p-methoxyphenyl-2,4-diphenyl-3-oxo-butan.

Die Kondensation von Anisaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin wurde zunächst so angesetzt, dass auf 1 Mol Dibenzylketon 2 Mol Anisaldehyd und 2 Mol Piperidin kamen. Es zeigte sich jedoch, dass man genau das gleiche Produkt und in besserer Ausbeute erhielt, wenn man 1 Mol Dibenzylketon und 1 Mol Anisaldehyd mit 1 Mol Piperidin kondensierte. Die Kondensation wurde deshalb später immer in folgenden Mengenverhältnissen angesetzt:

2 g Dibenzylketon, 1 g Anisaldehyd und 1 g Piperidin in 10 ccm Alkohol. (Bei einem Versuch ohne Lösungsmittel zu kondensieren, war das Rohprodukt weniger rein.)

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,7 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurden 2,3 g eines Produktes vom F. P. 126° erhalten. Das Produkt ist in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich. Bei längerem Stehen blasst die Farbe ab.

Analyse des Produktes vom F. P. 126°.

0,1125 g Sbst. gaben 0,3355 g CO_2 u. 0,0795 g H_2O
0,0994 g „ „ 0,2960 g CO_2 u. 0,0700 g H_2O
0,1232 g „ „ 3,7 cm N (22°, 765 mm).

Berechnet für $C_{28}H_{31}O_2N_1$ (M = 413,25)		Gefunden:	
C	81,31 %	81,33 %	81,21 %
H	7,56 %	7,9 %	7,88 %
N	3,39 %	3,5 %	

Bei der Kondensation von Dibenzylketon und Anisaldehyd mit Piperidin konnte ein Produkt vom F. P. 156° erhalten werden, wenn das Rohprodukt mehrere Male aus Alkohol kristallisiert wurde. Die Ausbeute an hochschmelzendem Pro-

dukt war dabei sehr gering. Die Zusammensetzung war die Gleiche wie die des Körpers vom F. P. 126°.

Analyse des Produktes vom F. P. 156°.

0,1368 g Sbst. gaben 0,4080 g CO_2 u. 0,0942 g H_2O
0,1790 g „ „ 5,25 ccm N (20°, 750 mm)
0,1263 g „ „ 3,8 „ „ (21°, 762 mm)

Berechnet für $C_{28}H_{31}O_2N_1$ (M=413,25) Gefunden:

C	81,31%	81,34%
H	7,56%	7,7 %
N	3,39%	3,37%; 3,5%

Kondensation in der Hitze.

½ g Anisaldehyd und 1 g Dibenzylketon wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. (Die Lösung reagierte immer alkalisch.) Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen der Hauptmenge des Alkohols, konnten durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser weisse Nadeln ausgeschieden werden, die durch Waschen mit kaltem Alkohol von überschüssigem Anisaldehyd befreit wurden. Der F. P. betrug 155°.

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt vom F. P. 156° mit hellgelber Farbe löslich. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist noch keine Farbvertiefung wahrzunehmen. In der Hitze färbt sich die Lösung orange. Dasselbe Verhalten zeigt das Produkt vom F. P. 126°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel des Produktes von F. P. 126°.

Die Methoxylbestimmung führte zu keinem befriedigenden Resultat. Sie ergab Werte wie 19,8% und 19,93% $-OCH_3$. Diese Werte sind nur erklärlich, wenn man annimmt, dass der Piperidinrest zu Dijodpentan aufgespalten wird. Es berechnen sich dann 92,1% Jod, gefunden wurden 81,8% Jod.

Darstellung des Pikrates:

$$CH_3.O.C_6H_4.\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}}\cdot CH.CO.CH_2.C_6H_5, \quad 1 \text{ Pikrinsäure}$$
$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{}}$$

Von dem Kondensationsprodukt wurde ein Pikrat hergestellt. Ein reines Pikrat konnte nach folgender Methode gewonnen werden:

Die Substanz vom F. P. 126° wird in 5%iger Weinsäurelösung (alkoholisch-wässrige Lösung) suspendiert. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat solange mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Nach Filtration wird die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fällt sofort ein schwerlöslicher, gelber Niederschlag vom F. P. 148° aus. Der Mischschmelzpunkt mit Piperidinpikrat beträgt 112—120°.

0,1210 g Pikrat gaben 9,2 ccm N (18°, 755 mm)
0,1576 g „ „ 12,1 ccm N (22°, 750 mm).

Berechnet für $C_{34}H_{34}O_9N_4$ (M=642,25)	Gefunden:
N 8,72%	8,86%; 8,76%

Darstellung des Anisaldibenzylketons durch Abspalten des Piperidins.

$$CH_3O.C_6H_4.CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}.CO.CH_2.C_6H_5$$

Löst man das Produkt vom F. P. 126° bei Wasserbadtemperatur in Eisessig, so scheiden sich nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur weisse Nadeln vom F. P. 100° aus. Das Anisaldibenzylketon kann aus Alkohol umkristallisiert werden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe.

Die qualitative Probe auf Sticktoff fiel negativ aus. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,1552 g Sbst. gaben 0,4770 g CO_2 u. 0,0833 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2$ (M=328,2)	Gefunden:
C 84,09%	83,82%
H 6,15%	6,01%.

Versuche, Piperidin wieder anzulagern.

Arbeitet man unter den vorher angewandten Reaktionsbedingungen, also in Lösung von 5—10 ccm Alkohol bei Gegenwart von 1 g Piperidin auf 1 g Produkt vom F. P. 100°, so erhält man, auch wenn man kurze Zeit erwärmt, nach längerem Stehen das Ausgangsprodukt zurück.

Auch ein mehrstündiges Kochen in methylalkoholischer Lösung führte nicht zum Ziel. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein braunes Öl.

Jedoch gelang eine Anlagerung von Piperidin, wenn man folgendermassen verfährt:

1 g Anisaldibenzylketon wurde in 4 g Piperidin bei Wasserbadtemperatur gelöst. Sodann im geschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 36 Stunden waren aus der Piperidinlösung weisse Nadeln auskristallisiert, die mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Aus Ligroin umkristallisiert, zeigten sie den F. P. 122—124°. Aus der Mutterlauge konnte noch eine geringe Menge Nadeln vom F. P. 126—153° ausgeschieden werden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den F. P. 155° zeigten.

Kondensation von Dibenzylketon und Anisaldehyd mit Salzsäure.

$$CH_3O.C_6H_4.\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH.CO.CH_2.C_6H_5\ ^{1})$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}$$

Leitet man in eine Lösung von 2 g Dibenzylketon und 1 g Anisaldehyd in Alkohol oder besser in Eisessig trockenen Chlorwasserstoff ein, so erhält man nach Stehen über Nacht ein weisses, kristallisiertes Produkt, das eine positive Chlorreaktion zeigt. F P. 130—135° (unter Gasentwicklung bei 135°).

Anlagerung von HCl an das Anisaldibenzylketon.

1 g Anisaldibenzylketon wurde bei Zimmertemperatur in Eisessig gelöst und bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein-

1) R. Hertzka, M. **26**, 231 (1905).

geleitet. Nach 24 Stunden hatten sich weisse Kristalle ausgeschieden, die mit Alkohol ausgewaschen wurden. Die Chlorreaktion war positiv, der Schmelzpunkt betrug 140° (unter Gasentwicklung).

Chlorbestimmung.

Die Substanz wurde mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumkarbonat im Platintiegel erhitzt, bis klare Schmelze eintrat. Nach dem Erkalten bringt man die Schmelze in salpetersäurehaltiges Wasser. Aus der klaren Lösung wird das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,3170 g Sbst. gaben 0,1222 g AgCl

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Cl_1$ (M = 364,63)	Gefunden:
Cl 9,72%	9,54%

Dieses Produkt konnte durch Erwärmen in Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumacetat in das obenbeschriebene Anisaldibenzylketon übergeführt werden.

Auf dem Wege über dieses chlorhaltige Produkt, sollte das Piperidin wieder eingeführt werden:

$1^1/_2$ g des chlorhaltigen Körpers wurden in 15 ccm Benzol gelöst und mit 1 g Piperidin versetzt. Nach 12 stündigem Stehen hatten sich lange, weisse Nadeln ausgeschieden, die sich als salzsaures Piperidin erwiesen. Aus der mit Petroläther versetzten Mutterlauge schied sich nach längerer Zeit das Produkt vom F. P. 100° ab.

Versuche, dass Anisaldibenzylketon mit Anisaldehyd zu kondensieren.

Mit Hilfe verschiedener Kondensationsmittel wurde versucht, ein zweites Molekül Anisaldehyd in das Produkt vom F. P. 100° einzuführen.

So wurde z. B versucht, 1 Mol des Körpers und 1 Mol Anisaldehyd in Eisessiglösung mit trockenem Chlorwasserstoff zu kondensieren. Beim Arbeiten in der Kälte resultierte das Ausgangsprodukt. In der Hitze trat teilweise Zersetzung ein.

Ebensowenig führte das Einleiten von Bromwasserstoff zum Ziele. Es entstand nur ein bromhaltiger Körper, der sich bei 138° zersetzte.

Auch Versuche mit Phosphorpentoxyd oder Natriummethylat zu kondensieren schlugen fehl.

Kondensation durch Kalihydrat.

Schon früher war es Goldschmiedt und Knöpfer gelungen, durch Kondensation mit 8%iger Kalilauge 1 Mol Dibenzylketon mit 2 Molen Benzaldehyd zu verbinden[1]).

Nach derselben Methode sollte nun 1 Mol Dibenzylketon mit 2 Molen Anisaldehyd kondensiert werden. Es trat jedoch selbst nach längerem Schütteln und Stehen keine feste Ausscheidung auf, sondern die Lösung blieb unverändert.

Bromierung des Anisaldibenzylketons.

1,4 g Substanz wurden in Chloroform gelöst und mit 0,7 g Brom in Chloroformlösung versetzt. Die Bromlösung wurde entfärbt, das Brom also addiert. Doch trat keine feste Ausscheidung auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, das nicht in eine kristallisierte Form übergeführt werden konnte. Das Gleiche war der Fall, wenn man Eisessig oder Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwandte.

Die Einwirkung des Additionsproduktes von Anisaldehyd und Piperidin auf Dibenzylketon wurde nicht durchgeführt, da sich hier keine kristallisierte oder definierte Verbindung darstellen liess.

Versuch, Anisaldehyd und Dibenzylketon ohne Piperidin zu kondensieren.

0,7 g Anisaldehyd und 1 g Dibenzylketon wurden in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigte sich noch keine Ausscheidung. Sodann

---

1) Goldschmiedt u. Knöpfer, M. 20, 747 (1899).

wurde die Lösung 8 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Es erfolgte jedoch keine Ausscheidung von Anisaldibenzylketon.

Versuche, das 1-Piperidino-1(p-methoxyphenyl)-2,4-diphenyl-3-oxo-butan in optisch aktive Komponenten zu spalten.

Da bewiesen werden konnte, dass das Piperidin in den Kondensationsprodukten der Aldehyde mit Dibenzylketon an Kohlenstoff gebunden ist, war damit die Existenz von 1 bzw. 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen möglich gemacht, je nachdem ob das Piperidin an der Keton- oder an der Aldehydkomponente gebunden war. Untersucht wurde das Produkt vom Schmelzpunkt 126°.

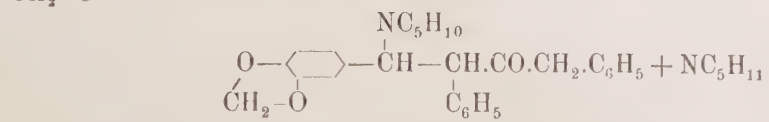
Da der Körper selbst basischen Charakter hat, müsste die Möglichkeit bestehen, ihn mit Hilfe von optisch aktiven Säuren in seine Komponenten zu spalten. Die sonst allgemein übliche Trennungsmethode mit Hilfe fraktionierter Kristallisation versagte in diesem Falle.

So wurde die Trennung auf Grund fraktionierter Fällung versucht. Eine 2,5%ige Lösung von d-Weinsäure in Alkohol und Wasser kam zur Anwendung. Die Konzentration von Wasser und Alkohol wurde so gewählt, dass nicht die Gesamtmenge der eingetragenen Substanz, sondern nur ungefähr die Hälfte aufgelöst wurde. Es ergab sich, dass man 3 Teile Wasser auf 1 Teil Alkohol nehmen musste. 0,5 g Substanz vom F. P. 126° wurden in einer 2,5%ige Weinsäurelösung suspendiert. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein Teil am Boden abgeschieden, während ein anderer in Lösung gegangen war. Das Filtrat wurde mit verdünntem Ammoniak versetzt. Das dabei ausgeschiedene Produkt wurde nach dem Trocknen in Benzol gelöst und im Polarimeter untersucht. Es wurde keine Drehung des polarisierten Lichts hervorgerufen.

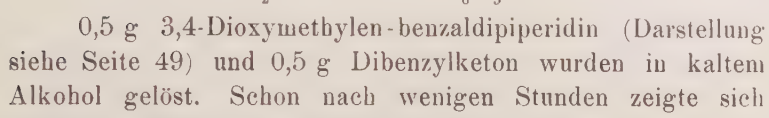
Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. Breyer mit ebenfalls negativem Resultat wiederholt.

3. Kondensation von Piperonal und Dibenzylketon bei Gegenwart von Piperidin[1]).

Einwirkung von 3,4-Dioxymethylen-benzaldipiperidin auf Dibenzylketon.



$$O-\langle\rangle-CH(NC_5H_{10})_2 + C_6H_5CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 \rightarrow$$



$$O-\langle\rangle-CH(NC_5H_{10})-CH.CO.CH_2.C_6H_5 + NC_5H_{11}$$

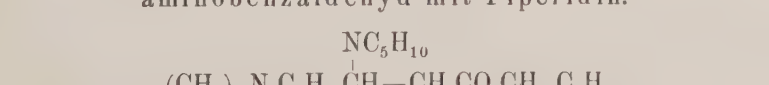
0,5 g 3,4-Dioxymethylen-benzaldipiperidin (Darstellung siehe Seite 49) und 0,5 g Dibenzylketon wurden in kaltem Alkohol gelöst. Schon nach wenigen Stunden zeigte sich eine kristallinische Ausscheidung, die mit der Zeit stark zunahm. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes betrug 135 bis 137°.

Es war identisch mit dem von L. Neuhaus aus Dibenzylketon, Piperonal und Piperidin dargestellten Produkt. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit schmutzig brauner Farbe löslich.

Versuch, Piperonal und Dibenzylketon ohne Piperidin zu kondensieren.

0,7 g Piperonal und 1 g Dibenzylketon wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Da keine Veränderung wahrzunehmen war, wurde die Lösung 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Aber selbst dann trat keine Ausscheidung eines Kondensationsproduktes auf. Die Lösung hatte den Geruch des Piperonals beibehalten.

4. Kondensation von Dibenzylketon und p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Piperidin.



$$(CH_3)_2.N.C_6H_4.CH(NC_5H_{10})-CH.CO.CH_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5$$

1) Leonie Neuhaus, Dissertation Bonn, 1929.

$1^1/_2$ g Dimethylaminobenzaldehyd (1 Mol) und 2 g Dibenzylketon (1 Mol) wurden mit 1 g Piperidin ($1^1/_4$ Mol) in 10 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst, sodann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach wenigen Stunden begann eine Ausscheidung von weissen Kristallen, die beim Stehen über Nacht stark zunahm. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2—3 g. Das Produkt konnte mit Alkohol ausgewaschen werden und zeigte dann den F. P. 140—156°. Es liess sich nicht aus Alkohol umkristallisieren, da hierbei teilweise Zersetzung eintrat. Aus Benzol konnte es rein weiss vom F. P. 143—155° erhalten werden.

0,1530 g Sbst. gaben 8,8 ccm N (20°, 753 mm).

Berechnet für $C_{29}H_{34}O_1N_2$ (M = 426,3)	Gefunden:
N 6,57 %	6,64 %.

Kondensation in der Hitze.

0,7 g Dimethylaminobenzaldehyd und 1 g Dibenzylketon wurden mit 3 Tropfen Piperidin in 30 ccm Alkohol gelöst. (Die Lösung reagierte alkalisch.) Nach dreitägigem Erhitzen am Rückfluss wurde der Alkohol bis auf 10 ccm abgedampft. Nach dem Erkalten schied sich ein hellgelbes Öl aus.

Darstellung des Dimethylaminobenzaldibenzylketons durch Abspalten des Piperidins.

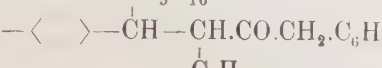
$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CO.CH_2.C_6H_5$$

Löst man das weisse Produkt von F. P. 140—156° in siedendem Eisessig, so scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln von F. P. 110° aus. Der Schmelzpunkt blieb konstant beim Umkristallisieren aus Alkohol. Das Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

0,1428 g Sbst. gaben 0,4416 g CO_2 u. 0,0864 g H_2O
0,1340 g „ „ 0,4141 g CO_2 u. 0,0801 g H_2O
0,1050 g „ „ 3,9 ccm N (21°, 753 mm).

Berechnet für $C_{24}H_{23}O_1N_1$ (M = 341,2)	Gefunden:	
C 84,41 %;	84,34 %;	84,28 %
H 6,8 „	6,77 „	6,69 „
N 4,1 „	4,27 „	

5. Kondensation von Dibenzylketon und p-Nitrobenzaldehyd mit Piperidin.



1 g p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) und 1,6 g Dibenzylketon (1 Mol) wurden zusammen mit 1,3 g Piperidin (2 Mol) in 10 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Die Lösung, die sich bald dunkel färbte, wurde 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Zunächst schied sich eine ölige Masse aus, die aber nach 2 Tagen fest und teilweise kristallisiert war. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol erwärmt, wobei die letzten öligen Bestandteile in Lösung gingen. Nach dem Erkalten schieden sich 0,8 g eines schwach gelb gefärbten kristallinischen Produktes aus. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes betrug 150 bis 155°.

Das Rohprodukt wurde zunächst aus Ligroin umkristallisiert. Nach dem Erkalten schied sich ein hellgelbes Produkt vom F. P. 153—156° aus. Dieses wurde dann unter gelindem Erwärmen in Aceton gelöst, woraus es nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser in feinen, hellgelben Nadeln vom F. P. 156—157° kristallisierte.

Es gelang nicht durch teilweises Abdampfen des Ligroins eine weitere Menge dieses Körpers zu erhalten, da beim Eindampfen der Lösung teilweise Zersetzung der Substanz eintrat.

0,1052 g gaben 5,9 ccm N (19°, 766 mm).

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_3N_2$ (M=428,2) Gefunden:
N 6,54; 6,61 %.

Da beim Umkristallisieren aus Ligroin grosser Substanzverlust eintrat, wurde das Rohprodukt einer zweiten Konden-

sation sofort aus Aceton umkristallisiert. Dabei zeigte sich, dass selbst in siedendem Aceton nicht alle Substanz in Lösung ging. Es hinterblieb ein gelber Rückstand, der bei 190° unter Zersetzung schmolz. Das Filtrat hiervon schied ein Gemisch von gelben und hellgelben Kristallen aus, welches von 156—165° schmolz. In konzentrierter Schwefelsäure ist dieses Gemisch mit gelber Farbe löslich. Löst man es bei Wasserbadtemperatur in Eisessig, so scheiden sich nach einigen Tagen hellgelbe, grobe Kristalle in geringer Ausbeute ab, die von 87—110° schmelzen.

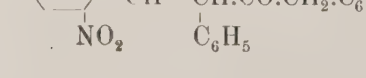
Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein Gemisch von 2 ungesättigten Verbindungen, da die bisher beobachteten aus Eisessig umkristallisierten Kondensationsprodukte einen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Vermutlich liegt hier ein Disubstitutionsprodukt des Dibenzylketons vor.

Einwirkung von 4-Nitrobenzaldipiperidin auf Dibenzylketon.

1 g 4-Nitrobenzaldipiperidin (Darstellung Seite 50) wurde zusammen mit 1 g Dibenzylketon in 5 ccm Alkohol gelöst. Die Versuchsbedingungen waren genau die gleichen, wie bei der Kondensation von 4-Nitrobenzaldehyd und Dibenzylketon bei Gegenwart von Piperidin.

Nach 5-tägigem Stehen wurde die dunkelrote Lösung mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Das dabei ausgeschiedene Öl erstarrte nach zwei Tagen und wurde wie das oben beschriebene Produkt mit Alkohol behandelt. Die schwach gelb gefärbte kristallisierte Substanz zeigte einen F. P. von 140 bis 145°. Aus Aceton und Wasser umkristallisiert, stieg der F. P. auf 160—162°. Auch hier lag ein Gemisch von gelben und hellgelben Kristallen vor, das mit der soeben beschriebenen Substanz identisch war.

6. Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin.



1 g o-Nitrobenzaldehyd wurde mit 1,3 g Piperidin und 1,6 g Dibenzylketon in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach zwei Tagen hatten sich gelbe Kristalle ausgeschieden, die abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurden. Das Produkt wurde in wenig warmen Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe Nadeln aus, deren F. P. 161—162° betrug.

Am Tageslicht färbten sie sich schnell braungelb, wobei der F. P. auf 158° sank. Die Ausbeute betrug 0,8 g.

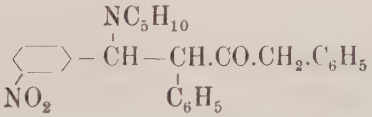
0,1170 g Sbst. gaben 6,35 ccm N (18°, 767 mm).

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_3N_2$ (M=428,2) Gefunden:
N 6,54%; 6,42%.

Einwirkung von o-Nitrobenzaldipiperidin auf Dibenzylketon.

1 g o-Nitrobenzaldipiperidin (Darstellung Seite 50) wurde sogleich nach seiner Darstellung mit 1 g Dibenzylketon in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach zwei Tagen hatte sich ein kristallisiertes Produkt von F. P. 155° abgeschieden. Aus Benzol + Ligroin kristallisierte es in hellgelben Nadeln vom F. P. 161—162°, die sich als identisch mit dem direkt aus Dibenzylketon, o-Nitrobenzaldehyd und Piperidin dargestellten Produkt erwiesen.

7. Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin.



Die Kondensation von m-Nitrobenzaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin wurde schon von Frl. L. Neuhaus durchgeführt und das Reaktionsprodukt analysiert.

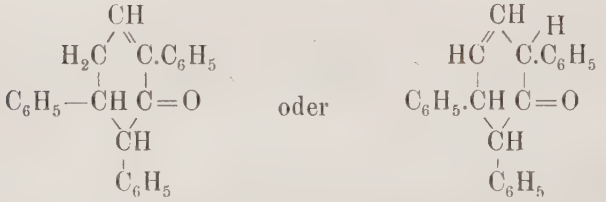
Einwirkung von m-Nitrobenzaldipiperidin auf Dibenzylketon.

2 g m-Nitrobenzaldipiperidin (Darstellung Seite 51) wurden mit 2 g Dibenzylketon in 5—10 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Das Kondensationsgemisch nahm bei längerem

Stehen dunkelrote Farbe an. Nach 14-tägigem Stehen wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser ein rotes Öl abgeschieden, das aber auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrte. Durch Aufkochen mit Alkohol konnte jedoch hieraus ein schwach gelblich gefärbtes Produkt vom F. P. 130—145° erhalten werden. Aus Alkohol unkristallisiert betrug der F. P. 156°.

Behandelt man die ölige Ausscheidung mit Eisessig, so kann man eine geringe Menge von weissen Nadeln vom F. P. 88° erhalten.

8. Kondensation vom Zimtaldehyd und Dibenzylketon mit Piperidin.



Kondensation bei Zimmertemperatur.

3 g Dibenzylketon und 2 g Zimtaldehyd wurden mit 2 g Piperidin in 5—10 ccm Alkohol gelöst. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich 3,5 g Kondensationsprodukt ausgeschieden. Der Schmelzpunkt war unscharf und wechselte stark bei verschiedenen Kondensationen. Z. B. 130—145° oder 155°. Die Analyse des Rohproduktes ergab nur 1,21% N. Es war also hier nicht, wie erwartet wurde, eine Piperidinoverbindung entstanden. Das Rohprodukt war nur durch Anteile piperidinhaltiger Substanz verunreinigt.

Das Produkt ist schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Beim Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol steigt der Schmelzpunkt allmählich.

Aus Eisessig konnten reine weisse Nadeln vom F. P. 188—190° erhalten werden. In konzentrierter Schwefelsäure

ist das Produkt schwer löslich. Es geht zum Teil farblos in Lösung und wird nach einiger Zeit schmutzig braungelb. Läge eine ungesättigte Verbindung vor, so müsste sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine Farberscheinung zeigen. Es ist also anzunehmen, dass ein Ringschluss stattgefunden hat unter Bildung von Triphenyl-cyclohexenon.

H. Wieland[1]) kam zu demselben Produkte, als er Dibenzylketon und Zimtaldehyd mit Diaethylamin zu ungesättigten Verbindungen kondensieren wollte.

0,1251 g Sbst. gaben 0,4063 g CO_2 u. 0,0701 g H_2O
0,1048 g „ „ 0,3411 g CO_2 u. 0,0595 g H_2O

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_1$ (M=324,1)	Gefunden:
C 88,86%	88,58%; 88,76%
H 6,2 %	6,27%; 6,35%.

Versuche, die CO-Gruppe nachzuweisen.

Um das Triphenylcyclohexenon vom F. P. 188° in sein Oxim überzuführen, wurden äquivalente Mengen dieses Produktes und Hydroxylaminchlorhydrat mit Bariumcarbonat 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es resultierte jedoch unverändertes Ausgangsprodukt.

1 g Substanz vom F. P. 188° wurde mit 0,5 g Nitrophenylhydrazin in Alkohol gelöst und 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Ausgangsprodukt wieder aus.

2 g Triphenylcyclohexenon wurden in Pyridin gelöst. Dazu wurde 1 g salzsaures Semicarbazid gegeben und zum Sieden erhitzt. Nach zwei Monaten hatte sich ein teilweise kristallisierter Niederschlag ausgeschieden, der aus Pyridin in weissen Nadeln von F. P. 187—189° kristallisierte. Aus der Mutterlauge liess sich auch nur noch weiteres Ausgangsprodukt abscheiden.

Es gelang also weder ein Oxim, noch ein Nitrophenylhydrazon noch ein Semicarbazon darzustellen.

---

1) H. Wieland, B. **37**, 1145 (1904).

Versuch, durch Perhydrol zu oxydieren.

Erwärmt man eine Lösung des Produktes vom F. P. 188° in Eisessig mit Perhydrol, so kristallisiert es nach einiger Zeit unverändert wieder aus.

Hydrierung.

1 g der Substanz in Eisessiglösung wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbad während 8 Stunden allmählich mit Zinkstaub versetzt. Sodann wurde von überschüssigem Zinkstaub filtriert. Da nach längerem Stehen sich kein Niederschlag ausschied, wurde durch Zusatz von Wasser ein weisser Niederschlag vom F. P. 110—120° abgeschieden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol betrug der F. P. 127 bis 142°. Ein Körper von einheitlichem Schmelzpunkt konnte hierbei nicht gefasst werden.

Kondensation in der Hitze.

10 g Dibenzylketon und 7,5 g Zimtaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, dazu wurde 1 g Piperidin gefügt. Die Lösung reagierte eben alkalisch. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich 8 g eines kristallisierten weissen Produktes ausgeschieden. Die gesamte Menge wurde in siedendem Eisessig eben gelöst. Nach dem Erkalten kristallisierten 7,5 g Produkt vom F. P. 134—142°. Aus Alkohol umkristallisiert betrug der F. P. 140—141°.

In allen Lösungsmitteln ist dieser Körper leichter löslich als der vom F. P. 188°. In konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich mit schwach gelbbrauner Farbe.

Es fand sich, dass von Knoevenagel[1]) zwei Produkte der gleichen Zusammensetzung mit den Schmelzpunkten 138° und 186° durch Kondensation von Benzylidenacetessigester und Desoxybenzoin dargestellt worden waren. Diese auf

1) Knoevenagel, A. 281, 68 (1894).

fallende Übereinstimmung der Schmelzpunkte veranlasste uns, das Produkt von F. P. 186° nach den Angaben von Knoevenagel herzustellen, um es mit dem Kondensationsprodukt aus Zimtaldehyd und Dibenzylketon zu vergleichen. Es zeigte sich jedoch, dass die Produkte nicht identisch waren. Ein Gemisch der beiden Substanzen von F. P. 188° und F. P. 186° begann bereits bei 163° zu sintern und war bei 175° geschmolzen.

Will man versuchen, das asymmetrische Triphenylcyclohexenon vom F. P. 140—141° in sein bei 188° schmelzendes Isomeres durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge überzuführen, so gelingt dieses nicht, es resultiert vielmehr ein sehr leicht lösliches Produkt von niedrigerem Schmelzpunkt, welches nicht mehr untersucht wurde.

9. Kondensation von Dibenzylketon und 5-Nitrosalicylaldehyd mit Piperidin.

Die Darstellung des 5-Nitrosalicylaldehyds erfolgte nach den Angaben von Miller[1] durch Nitrieren von Salicylaldehyd mit rauchender Salpetersäure und Trennung der dabei entstehenden Isomeren mit Hilfe der Löslichkeitsunterschiede der Natriumsalze.

Bei der Kondensation von Dibenzylketon mit 5-Nitrosalicylaldehyd resultierten verschiedene Produkte je nach den angewandten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, dass Dibenzylketon sowohl mit einem, als auch mit zwei Molen Nitrosalicylaldehyd kondensiert werden konnte. In der Regel wurden die beiden Produkte nebeneinander gebildet. Doch wirken erhöhte Temperatur und längeres Stehen bei Anwendung von Aldehyd im Überschuss begünstigend auf die Bildung des Disubstitutionsproduktes. Ebenso beeinflusst ein Überschuss von Piperidin den Reaktionsverlauf. Die Darstellung, Trennung und Konstitution der Kondensationsprodukte wurde durch folgende Versuche ermittelt:

1) Miller, B. **20**, 1927 (1887).

Isolierung des 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-Δ-3-chromens durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit Eisessig. (Formel III.)

$1^1/_2$ g Nitrosalicylaldehyd und 2 g Dibenzylketon wurden in der Kälte mit wenig Alkohol und sodann mit $^1/_2$ g Piperidin versetzt. Nach zwei Monaten wurde das zum Teil kristallisierte Reaktionsgemisch untersucht.

Es wurde zunächst bei Zimmertemperatur mit wenig Eisessig behandelt. Dabei gingen die öligen Bestandteile in Lösung. Aus der abgegossenen Lösung kristallisierten gelbe Nadeln vom F. P. 193—195°. Aus Eisessig umkristallisiert zeigten sie einen F. P. von 195°.

Enthält der 5-Nitrosalicylaldehyd noch geringe Mengen 3-Nitrosalicylaldehyd, so ist das Reaktionsprodukt durch beigemengte rote Kristalle mehr oder weniger orange.

Analyse des gelben Produktes vom F. P. 195°.

0,1323 g Sbst. gaben 0,3760 g CO_2 u. 0,0532 g H_2O
0,1404 g „ „ 5,0 ccm N (30°, 767 mm).

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_3N$ (M = 341)	Gefunden:
C 77,42 %	77,51 %;
H 4,4 %	4,5 %;
N 4,1 %	4,05 %.

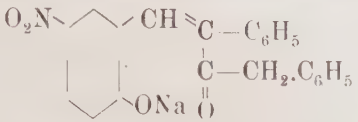
Das Produkt ist unlöslich in Natronlauge, in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich.

Der Rückstand wurde mit Eisessig zum Sieden erhitzt und von einem nicht gelösten weissen Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten 0,5 g eines Gemisches von weissen und gelben Kristallen aus. Dieses wurde mit kalter 10%iger Natronlauge digeriert. Das weisse Produkt geht dabei in Lösung. Der Rückstand enthält nur noch gelbe Nadeln, die aus Eisessig umkristallisiert den F. P. 195° zeigten. Sie sind identisch mit dem vorhin beschriebenen 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-Δ-3-chromen.

Säuert man das alkalische Filtrat mit verdünnter Essigsäure an, so scheidet sich daraus ein weisses Produkt vom

F. P. 195° aus, das identisch ist mit dem in siedendem Eisessig ungelösten weissen Rückstand. (Nähere Beschreibung Seite 44—45.)

Natriumsalz des 2-Oxy-5-nitro-benzal-dibenzylketons.



2 g Dibenzylketon und 1½ g 5-Nitrosalicylaldehyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte mit ½ g Piperidin versetzt. Nach 4—5 tägigem Stehen wurden zu der dunkel gefärbten Lösung 20 ccm 5%iger Natronlauge gegeben. Nach 12 stündigem Stehen hatten sich orangegelbe Kristalle ausgeschieden, die von der roten Lösung filtriert und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen wurden. Die orangegelben Nadeln sind löslich in Wasser und in warmem Alkohol, in kaltem Alkohol zum Teil löslich, unlöslich in Äther. Es liegt hier ein Natriumsalz vor. Die Ausbeute betrug 2,4 g. An der Luft getrocknet zeigte es orangegelbe Farbe, beim Trocknen über Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd wurde es rot.

Die rote Substanz wurde zur Bestimmung des Natriumgehaltes analysiert, indem die eingewogene Substanz im Platintiegel vorsichtig mit einigen Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht wurde, bis eine klare Schmelze von Natriumsulfat entstand.

0,1086 g Sbst. gaben 0,0194 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4NNa$ (M = 381) Gefunden:

Na 6,03%; 5,79%.

Wasserbestimmung.

Da das lufttrockene Natriumsalz über Phosphorpentoxyd seine Farbe verändert, ist anzunehmen, dass das primär entstehende Salz Wasser enthält. Ein Teil des Natriumsalzes wurde deshalb vor und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gewogen.

Die Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3834 g lufttrockenes Natriumsalz wogen nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd noch 0,3495 g.

Es waren also 0,0339 g H_2O entfernt worden.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4NNa + 2H_2O$ (M = 417) Gefunden:

H_2O 8,63 %; 8,84 %.

Beim Lösen in Wasser geht die rote Form wieder in eine orangegelbe über.

2-Oxy-5-nitro-benzal-dibenzylketon. (Formel II.)

Löst man das voranbeschriebene Natriumsalz unter gelindem Erwärmen in Wasser und versetzt mit verdünnter Essigsäure, so wird das 2-Oxy-5-nitro-benzal-dibenzylketon als weisser Niederschlag vom F. P. 156° ausgeschieden. Es löst sich leicht in siedendem Benzol und kristallisiert nach dem Erkalten in langen weissen Nadeln vom F. P. 166°. Aus 2 g Natriumsalz wurde 1 g gewonnen.

Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure hellgelb.

Beim Versuch, diesen Körper in 10 %iger Natronlauge zu lösen, trat augenblicklich die Ausscheidung des orangegelben Natriumsalzes ein.

0,1085 g gaben 0,2942 g CO_2 u. 0,0482 g H_2O

0,1352 g „ 0,3660 g CO_2 u. 0,0595 g H_2O

0,1168 g „ 3,8 ccm N (16°, 754 mm).

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4N$ (M = 359)	Gefunden:
C 73,54 %	73,95 %; 73,83 %
H 4,74 %	4,97 %; 4,92 %
N 3,9 %	3,81 %.

Bei längerem Stehen am Tageslicht nahmen die zuerst rein weissen Nadeln gelbe Farbe an. Nach drei Wochen war die Substanz durch und durch gelb geworden. Im Mikroskop betrachtet zeigte sie einheitliche hellgelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt war dabei auf 156—157° gesunken.

0,1330 g Sbst. gaben 0,3580 g CO_2 u. 0,0551 g H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4N$ (M = 359)	Gefunden:
C 73,54 %	73,41 %
H 4,47 %	4,63 %.

Durch Lösen in Eisessig unter gelindem Erwärmen gehen sowohl der weisse wie auch der durch Belichten gelb gefärbte Körper, der beim Einbringen in die kalte Eisessiglösung schon seine Gelbfärbung verliert und weiss wird, in das voranbeschriebene 2-Benzal-3-phenyl-6-nitro-Δ-3 chromen über. (Gelbes Produkt vom F. P. 195°.)

Auch durch längeres Kochen mit Alkohol kann die Wasserabspaltung erzielt werden.

Es waren also bei der Kondensation von Dibenzylketon mit 5-Nitrosalicylaldehyd zwei weisse Körper entstanden, die sowohl gegen Eisessig als auch gegen Natronlauge ein ganz verschiedenes Verhalten zeigten. Um eine

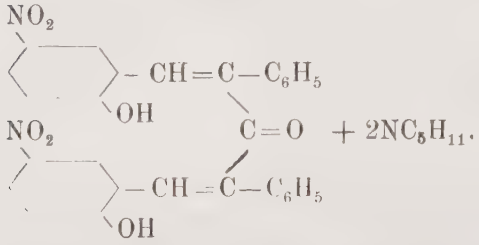
Trennung der beiden Produkte

zu erzielen, wurde folgendermassen verfahren: 1 Mol Nitrosalicylaldehyd und 1 Mol Dibenzylketon wurden in der Kälte mit $^1/_2$ g Piperidin kondensiert. Nach dreitätigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die alkoholische Lösung mit 10 ccm 5%iger Natronlauge versetzt. Nach wenigen Stunden hatte sich das orangegelbe Natriumsalz ausgeschieden, das abfiltriert und wie oben beschrieben, in das Produkt vom F. P. 166° übergeführt werden konnte.

Um ein möglicherweise entstandenes Pyranol zu isolieren, wurde das Filtrat mit Äther geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung konnte einmal ein weisses Produkt vom F. P. 122 bis 123° in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Es löste sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure, war unlöslich in Wasser und in Natronlauge. Der Mischschmelzpunkt mit Nitrosalicylaldehyd zeigte Depression. Bei wiederholten Versuchen wurde es nicht mehr erhalten.

Nachdem man durch Durchsaugen von Luft die Reste des Äthers aus der wässrigen Natronlaugehaltigen Lösung entfernt hat, fällt man durch Ansäuren mit verdünnter Essigsäure das als Natriumsalz in Lösung befindliche Produkt. Je nach den Umständen scheidet sich ein Öl oder ein festes Produkt aus, die durch Lösen in Eisessig in einen weissen Körper vom F. P. 195° übergeführt werden konnten.

Piperidinsalz des 2,2 Dioxy-5,5'-dinitrodibenzaldibenzylketons.



Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen wurde höchstens $^1/_2$ g Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben. Es zeigte sich nun, dass, sobald man mehr Piperidin verwendet, auch in der Kälte und obgleich nur 1 Mol Aldehyd auf 1 Mol Dibenzylketon gegeben wurde, die Reaktion zu Gunsten des Disubstitutionsproduktes des Dibenzylketons verlief.

3 g Nitrosalicylaldehyd und 4 g Dibenzylketon wurden mit 1 g Piperidin zusammen in 15 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst. Nach zweitägigem Stehen hatte sich am Boden eine feste Masse in geringer Ausbeute abgeschieden. Beim Kratzen an der Gefässwandung schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach einem Tag filtriert und mit Alkohol ausgewaschen wurden. Der F. P. betrug 178—180°, die Ausbeute 2 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol stieg der F. P. auf 190—192° (unter Zersetzung).

Das Produkt ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure und 10%iger Natronlauge. In beiden mit braungelber Farbe.

0,1596 g gaben 10,6 ccm N (19°, 767 mm).

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_7N_2 + 2NC_5H_{11}$ (M = 678,4) Gefunden: N 8,25%; 7,84%

(für $C_{29}H_{20}O_7N_2 + 1\ NC_5H_{11}$ (M = 593,3) berechnen sich nur N = 7,08%).

Darstellung des 2,2'-Dioxy-5,5'-dinitro-dibenzaldibenzylketons durch Abspalten des Piperidins. (Formel I)

Behandelt man das Piperidinsalz mit kaltem Eisessig, so geht es farblos in Lösung. Es scheidet sich dann sofort das in Eisessig schwerlösliche weisse Produkt vom F. P. 195°

aus, dessen Schmelzpunkt durch Umkristallisieren aus Aceton + Wasser auf 214° (unter Zersetzung) steigt.

3,776 mg Sbst. gaben 9,439 mg CO_2 u. 1,446 mg H_2O [1])
4,992 mg „ „ 0,229 ccm (korrig.) N (21°, 746 mm)

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_7N_2$ (M = 508,2)		Gefunden:
C	68,48 %	68,18 %
H	3,97 %	4,28 %
N	5,51 %	5,23 %

Die Stickstoffbestimmungen ergaben stets Werte, die zwischen den Werten für das Mononitro- und Dinitroprodukt lagen. Daher erklärt es sich auch, dass der Stickstoffwert des Piperidinsalzes zu niedrig ausfiel.

Das Produkt vom Schmelzpunkt 214° ist schwer löslich in Ligroin, Benzol, Alkohol und Eisessig.

Es löst sich in Natronlauge rotorange, in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Bei den aus Eisessig erhaltenen weissen Produkten vom F. P. 195°, deren Schmelzpunkt beim Umkristallisieren aus Aceton auf 214° steigt, handelt es sich augenscheinlich um ein und dieselbe Substanz, nämlich das 2,2′-dioxy-5,5′ dinitrodibenzaldibenzylketon, welches zuerst durch Beimengungen verunreinigt ist. Die Verunreinigungen könnten durch den neben dem 5-Nitrosalicylaldehyd stets in geringer Menge vorhandenen 3-Nitrosalicylaldehyd hervorgerufen werden.

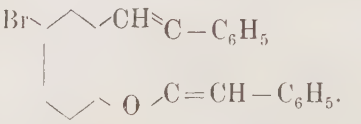
Versuche, ein Isomeres des 2-Oxy-5-nitrobenzaldibenzylketons zu isolieren, blieben ohne Erfolg.

10. Kondensation von Dibenzylketon und 5-Bromsalicylaldehyd mit Piperidin.

Ebenso wie beim Nitrosalicylaldehyd zeigt sich auch beim Bromsalicylaldehyd ein verschiedener Reaktionsverlauf, je nach dem in der Hitze oder bei Zimmertemperatur kondensiert wird.

1) Die Analyse wurde von Dr. Hansen im Chem. Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Kondensation in der Hitze zu 2-Benzal-3-phenyl-6-brom-Δ-3-chromen.



2 g Dibenzylketon (1 Mol) und 3 g Bromsalicylaldehyd ($1^1/_2$ Mol) wurden bei Gegenwart von $^1/_2$ g Piperidin in 10 ccm Alkohol gelöst. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbad abgedampft, und das zurückbleibende Öl mit Eisessig behandelt. Nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle aus, die mit Alkohol gewaschen wurden. Der F. P. 113—114° bleibt unverändert bei nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig. Die Ausbeute betrug 1 g. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt mit gelber Farbe löslich.

0,1265 g Sbst. gaben 0,3266 g CO_2 u. 0,0485 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_1Br_1$ (M=375)	Gefunden:
C 70,40%	70,42%;
H 4,0 %	4,29%.

Kondensation bei Zimmertemperatur

führt zu farblosen Produkten. Will man wie beim Nitrosalicylaldehyd eine Trennung durch Behandeln mit 5%iger Natronlauge herbeiführen, so gelingt es nicht, ein schwerlösliches Natriumsalz abzuscheiden. Es scheidet sich vielmehr ein kristallisiertes in Äther lösliches Produkt aus, dessen Schmelzpunkt über 200° geht.

Aus der alkalischen Lösung lässt sich mit verdünnter Essigsäure ein zweites Produkt ausscheiden, das in fast allen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig auch in der Kälte leicht löslich ist. Auf diese Weise konnte kein Produkt von einheitlichem Schmelzpunkt gefasst werden.

Die Reaktionsprodukte wurden sonst noch nicht weiter untersucht.

II. Kondensation von Dibenzylketon mit aliphatischen Aldehyden.

1. Kondensation von Dibenzylketon und Formaldehyd mit Piperidin.

$$NC_5H_{10}$$
$$H.C.H-CH.CO.CH_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5$$

0,5 g Formalin und 2 g Dibenzylketon wurden mit 1 g Piperidin bei Zimmertemperatur in 2 ccm Alkohol gelöst. Nach 12 Stunden waren weisse Nadeln auskristallisiert. Bei längerem Stehen fand weitere Ausscheidung statt. Die Ausbeute betrug 1,7 g, der F. P. 78—83°. Bei Anwendung der doppelten Menge Formalin resultiert ein Produkt vom F. P. 95—110°. Beim Umkristallisieren aus Petroläther blieb der Schmelzpunkt unverändert.

0,1390 g Sbst. gaben 5,6 ccm N (18°, 775 mm).

Berechnet für $C_{21}H_{25}N_1O_1$ (M=307,2)	Gefunden:
N 4,56%;	4,82%.

Einwirkung von Piperidino-methylalkohol auf Dibenzylketon.

$1^1/_2$ g Piperidino-methylalkohol (Darstellung Seite 51) wurden mit $1^1/_2$ g Dibenzylketon in 5 ccm Alkohol gelöst. Nach dem Stehen über Nacht kristallisierten weisse Nadeln vom F. P. 70—75° mit einer Ausbeute von 1,5 g. Aus Petroläther umkristallisiert betrug der F. P. 71—74°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt vom F. P. 95° betrug 80 bis 85°. Das 1-Piperidino-2,4-Diphenyl-3 oxo-butan ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Aus seiner Lösung in Eisessig, tritt auch bei Zusatz von Wasser keine Ausscheidung auf.

0,1445 g Sbst. gaben 0,4355 g CO_2 u. 0,1085 g H_2O
0,1199 g „ „ 4,6 ccm N (14°, 768 mm).

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO$ (M=307,2)	Gefunden:
C 82,03%;	82,20%
H 8,2 %;	8,4 %
N 4,56%;	4,61%.

2. Kondensation von Dibenzylketon und Acetaldehyd mit Piperidin.

$$CH_3.\underset{|}{C}H-\underset{|}{C}H.CO.CH_2.C_6H_5$$
$$\begin{matrix} NC_5H_{10} \\ \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

2 g Dibenzylketon und 1 g Piperidin wurden in Alkohol gelöst, dazu wurde $^1/_2$ g Acetaldehyd gegeben. Es tritt sofort heftige Reaktion ein und Ausscheidung eines kristallisierten weissen Körpers, der mit Alkohol ausgewaschen werden konnte. Die Ausbeute an Rohprodukt vom F. P. 122—127° betrug 2,3 g. Nach Umkristallisieren aus Petroläther: F. P. 128—131°.

0,1170 g Sbst. gaben 0,3525 g CO_2 u. 0,0880 g H_2O
0,1443 g „ „ 5,1 ccm N (13°, 771 mm).

Berechnet für $C_{22}H_{27}O_1N_1$ (M=321,2)	Gefunden:
C 82,20%;	82,17%
H 8,46%;	8,42%
N 4,36%;	4,28%.

Versucht man, durch Eisessig das Piperidin abzuspalten, so erhält man ein farbloses Öl.

Die Einwirkung des Kondensationsproduktes aus Acetaldehyd und Piperidin auf Dibenzylketon wurde nicht ausgeführt, da kein reines Produkt erhalten werden konnte (Beschreibung Seite 51).

B. Einwirkung von Piperidin auf Aldehyde.

I. Auf aromatische Aldehyde.

Benzaldipiperidin (Formel XIX).

1 g Benzaldehyd (1 Mol) und 0,7 g Piperidin (1 Mol) wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Zunächst entstand eine klare Lösung der beiden Komponenten. Unter Entwicklung von Reaktionswärme begann alsdann die Lösung sich zu trüben und erstarrte nach kurzem Stehen zu weissen Nadeln. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man 1 Mol Benz-

aldehyd mit 2 Mol Piperidin zusammengibt, gleichgültig ob man in der Hitze oder in der Kälte arbeitet. Nach Umkristallisieren aus Aceton beträgt der F. P. 80—81°. Das Produkt zeigte in seinem Verhalten völlige Übereinstimmung mit dem schon früher von Laun und dann von Ehrenberg dargestellten und analysierten Benzaldipiperidin[1]).

Einwirkung von Piperidin auf Anisaldehyd und Zimtaldehyd.

Lässt man auf 1 Mol Anisaldehyd oder 1 Mol Zimtaldehyd 2 Mol Piperidin einwirken, so reagieren in beiden Fällen die Komponenten unter Wärmeentwicklung miteinander. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aber in öliger Form aus. Es gelang auch nicht durch Behandeln mit Äther und Wasser die Produkte in fester Form zu erhalten.

3,4-Dioxymethylen-benzaldipiperidin (Formel XXI).

1 g Piperonal (1 Mol) und 1,2 g Piperidin (2 Mol) wurden in der Kälte zusammen gegeben. Nach Stehen über Nacht, hatte sich teils feste, teils ölige weisse Masse abgeschieden. Diese wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieben 1,5 g einer weissen Kristallmasse, die aus Petroläther umgelöst den F. P. 69—71° zeigte.

Das Produkt ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln schon in der Kälte. Der Schmelzpunkt sinkt allmählich beim Liegen der Substanz an der Luft.

0,1654 g Sbst. gaben 13,2 ccm N (17°, 762 mm)
0,1091 g „ „ 8,95 ccm N (17°, 761 mm).
Berechnet für $C_{18}H_{26}O_2N_2$ (M = 302,2) Gefunden:
N 9,26%; 9,41%; 9,67%.

---

1) Laun, B. **17**, 678 (1884), Ehrenberg, J. pr. (2) **36**, 130 (1887).

p-Nitrobenzaldipiperidin (Formel XXII).

1 g p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) wurde mit 1,3 g Piperidin (2 Mol) ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Um die Lösung des Aldehyds herbeizuführen, wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat zunächst klare Lösung ein, die sich später trübte. Nach 12 Stunden war die Masse erstarrt und zum Teil sogar kristallisiert. Um vom überschüssigen Piperidin zu befreien, wurde in Äther aufgenommen und 2—3 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach der Trennung wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, dann filtriert und der Äther im Vakuum abgedunstet. Es hinterblieb ein gelbliches, kristallisiertes Produkt, das in siedendem Petroläther gelöst wurde. Dunstet man einen Teil des Lösungsmittels im Vakuum ab, so scheidet sich sehr bald ein gut kristallisiertes Produkt vom F. P. 86—88° aus.

0,1280 g Sbst. gaben 14,85 ccm N (20°, 771 mm)
0,1294 g „ „ 15,2 ccm N (21°, 771 mm).

Berechnet für $C_{17}O_2H_{25}N_3$ (M = 303,2) N 13,85%; Gefunden: 13,72%; 13,82%.

o-Nitrobenzaldipiperidin (Formel XXIII).

1 g o-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) und 1,3 g Piperidin (2 Mol) wurden kalt zusammengegeben. Bereits in der Kälte trat Lösung des Aldehyds ein, sodann setzte unter Wärmeentwicklung die Reaktion ein. Nach 12 Stunden hatte sich eine feste Masse ausgeschieden, die bei längerem Stehen auch in geschlossenem Gefäss dunkel wurde. Die zum Teil kristallisierte Substanz wurde weiterhin wie das obenbeschriebene p-Nitrobenzaldipiperidin behandelt. Aus Petroläther konnte das o-Nitrobenzaldipiperidin in schönen hellgelben Kristallen vom F. P. 73—75° erhalten werden. Das Produkt muss möglichst unter Luftabschluss gehalten werden, da beim Liegen an der Luft sehr bald Verharzung eintritt. Es wurde aus diesem Grunde nicht analysiert.

m-Nitrobenzaldipiperidin (Formel XXIV).

2 g m-Nitrobenzaldehyd und 2,6 g Piperidin wurden bis zur Lösung des Aldehyds schwach erwärmt. Nach 12 Stunden hatte sich eine feste Masse ausgeschieden, die ebenso, wie das auf Seite 50 beschriebene p-Nitrobenzaldipiperidin mit Äther und Wasser behandelt wurde. Aus Petroläther konnte man 2 g eines kristallisierten Produktes von F. P. 93—95° erhalten.

0,1354 g Sbst. gaben 15,8 ccm N (19°, 762 mm).

Berechnet für $C_{17}H_{25}O_2N_3$ (M=303,2) N 13,85%; Gefunden: 13,68%.

II. Einwirkung von Piperidin auf aliphatische Aldehyde.

Piperidinomethylalkohol (Formel XXV)[1][2].

Gibt man 2,5 g Formalin (1 g Formaldehyd, 1 Mol) und 2,5 g Piperidin (1 Mol) zusammen, so tritt dabei heftige Reaktion ein. Nach Kurzem scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Um von überschüssigem Piperidin oder Formaldehyd zu befreien, wurde mit Äther und Wasser versetzt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wurden die beiden Schichten getrennt, und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieben 1,5 g eines unangenehm riechenden Öls.

Einwirkung von Piperidin auf Acetaldehyd.

In derselben Weise reagierte auch 1 Mol Acetaldehyd mit 1 Mol Piperidin. Doch konnte die über Nacht ausgeschiedene ölige weisse Masse nicht mit Äther und Wasser behandelt werden, da dabei Gelbfärbung eintrat. Das Reaktionsprodukt zersetzte sich beim Stehen an der Luft.

1) Henry, Referat Bull. (3) **13**, 158 (1895).
2) Putochin, B. **55**, 2749 (1922).

Lebenslauf.

Ich, Birgit Stallmann, evangelischer Konfession, wurde am 1. April 1904 zu Düren, als Tochter des Arztes Dr. Emil Stallmann und seiner Frau Signe geb. Winroth, geboren. Am 20. Februar 1922 bestand ich die Reifeprüfung des Oberlyzeums der Hildeschule zu Koblenz.

Im Sommer-Semester 1923 begann ich das Studium der Chemie an der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität in Bonn, studierte im Sommer-Semester 1925 und im Winter-Semester 1925/26 in Tübingen, wo ich das erste Verbandsexamen bestand. Vom Sommer-Semester 1926 ab studierte ich wieder in Bonn. Das zweite Verbandsexamen legte ich im Oktober 1927 ab.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 10. Juli 1929 statt.

Es sei mir gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Dilthey, für seine jederzeit bereitwillige Hilfe und allseitige Förderung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.